Über

Oxyphosphazo-Verbindungen

der

aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Ernst Silberstein

aus

Königsberg.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

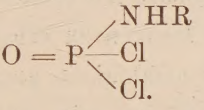
in größter Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

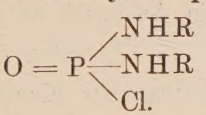
https://archive.org/details/IA41552726_0105

N-Phosphine wurden von A. Michaelis Verbindungen genannt, die er durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf aromatische Amine erhielt und in welchem der Stickstoff an Phosphor gebunden ist. Es wurde so von A. Michaelis und dessen Schülern, wie G. Schulze[1], Otto[2], Herbst[3], Heinrici[4] Verbindungen dargestellt von den allgemeinen Formeln:

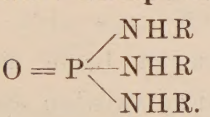
1. **Primiäre N-Oxychlorphosphine:**



2. **Sekundäre N-Oxychlorphosphine:**



3. **Tertiäre Phosphinoxyde:**



Ausserdem hatte Otto[5] noch aus dem sekundären N-Oxychlorphosphin des p-Chloranilins, welches als solches nicht zu isolieren war, durch Abspaltung von

---

[1]) Berichte 1893, 2937.
[2]) „ 1895, 613, 616.
[3]) Inagural-Dissertation Rostock 1894.
[4]) „ „ „ 1895.
[5]) Inagural-Dissertation Rostock 1885.

Salzsäure eine Verbindung erhalten, welcher die Formel zukam:

$$C_6H_4ClN = PO - NHC_6H_3Cl$$

und welche analog dem Diazoamidobenzol als Oxyphosphazoparachlorbenzolchloranilid bezeichnet wurde.

Ebenso hatte Höfker[1] analoge Verbindungen von Pseudocumidin und Mesidin erhalten. Demnach schien es, als ob diese Oxyphosphazo-Verbindungen nur von solchen aromatischen Aminen gebildet würden, die im Kern elektronegative Gruppen enthielten, oder hoch methyliert waren.

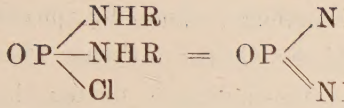
Die vorliegende Arbeit wird sich in erster Linie mit diesen Oxyphosphazo-Körpern beschäftigen, da diese mühelos in grossen Mengen zu erhaltenen Körper durch eine grosse Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind und daher wohl berechtigt zu sein scheinen, ein grösseres Interesse für sich in Anspruch zu nehmen.

Auch werden diese Arbeiten über die N-Phosphine einen wertvollen Beitrag zur Kenntnis der Amide und der Amidosäuren des Phosphor liefern. Obgleich die Untersuchungen noch lange nicht abgeschlossen sind, werden doch schon im Laufe dieser Arbeit einige aufklärende Vergleiche zwischen den zu beschreibenden Körpern und anorganischen N-haltigen Phosphor-Verbindungen angestellt werden können.

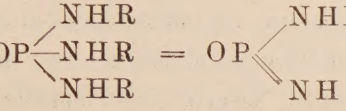
Die Oxyphosphazo-Körper bilden sich ganz allgemein sowohl aus den sekundären n-Oxychlorphosphinen durch Abspaltung von Salzsäure nach der Formel:

---

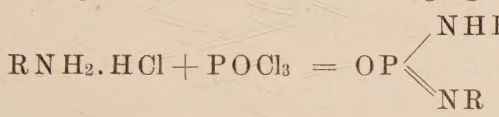
[1]) Inaugural-Dissertation Rostock 1895.



als auch aus den tertiären Phosphinoxyden durch Abspaltung eines Moleküls Amin:

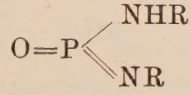


Ihre Darstellung in grossen Quantitäten gelingt leicht direkt aus Phosphoroxychlorid und den salzsauren Salzen der aromatischen Amine mit Hülfe von Xylol als Verteilungsmittel. Der chemische Vorgang ist folgender:

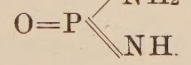


So dargestellt bilden sie weisse, sandartige Pulver, die nur äusserst schwer, bezw. gar nicht löslich sind und die einen sehr hohen Schmelzpunkt haben.

Sämtliche analytische Ergebnisse stimmen unzweideutig mit der Formel:



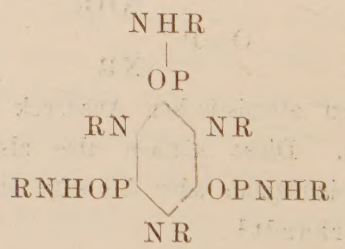
als einfachsten atomistischen Ausdruck für die neuen Verbindungen. Diese können also als Derivate des Phosphorsäureimidamids oder des sogenannten Phosphamids von Gerhardt[1]



[1]) Annal. Chim. Phys. (3) 18, 188. Stokes: Berichte 94, 465.

betrachtet werden. Allein schon die physikalischen Eigenschaften sowohl des Gerhardt'schen Phosphamids als auch der neuen Verbindungen deuten darauf hin, dass diese Körper komplexer Natur sind. Für die Oxyphosphazo-Verbindungen wird diese Annahme durch das chemische Verhalten im nachfolgenden bewiesen werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung liess sich leider der Unlöslichkeit wegen nicht ausführen. Die Körper besitzen sehr wahrscheinlich die doppelte Molekulargrösse und stellen dann folgenden viergliedrigen Ring dar:

Unter der nicht so wahrscheinlichen Annahme einer dreifachen Molekulargrösse würde der durch noch grössere Symmetrie ausgezeichnete sechsgliedrige Ring:



zu stande kommen.

Das grössere Molekulargewicht für diese Oxyphosphazo-Körper findet bei allen Reaktionen seine Bestätigung. So nehmen z. B. beim Erhitzen mit Essig-

säure diese Körper drei Moleküle Wasser auf und gehen in die tertiären n-Phosphinoxyde, Phosphorsäure und Amin über:

$$\left[O=P\begin{matrix}NHR\\NR\end{matrix}\right]_2 + 3H_2O = OP\begin{matrix}NHR\\NHR\\NHR\end{matrix} + H_3PO_4 + NH_2R.$$

Die Wasseraufnahme geht noch weiter, wenn man die Oxyphosphazo-Verbindungen im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser selbst, Alkohol oder Natronlauge behandelt. Es werden dann vier Moleküle Wasser aufgenommen, indem Derivate der Pentahydroxylphosphorsäure entstehen. Da diese Verbindungen auch aus den tertiären n-Phosphinoxyden durch Aufnahme von einem Molekül Wasser entstehen, so geht die Reaktion wohl so vor sich, dass zunächst letztere nach der oben angegebenen Formel gebildet werden und diese dann weiter reagieren:

$$O=P\begin{matrix}NHR\\NHR\\NHR\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>\!P\begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix}.$$

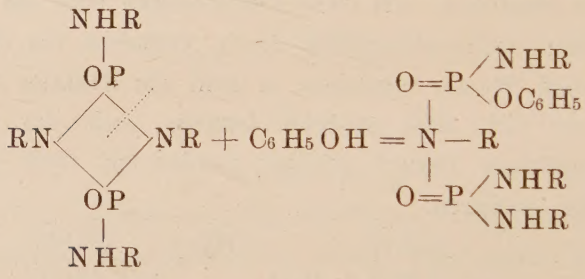
Als direkt beweisend für die Konstitution dieser Verbindungen als viergliedrige Ringe müssen jedoch Derivate gelten, die durch Einwirkung von Äthylalkohol oder Phenol erhalten wurden und die durch die Analysen sich nach den Formeln:

$$\left[O=P\begin{matrix}NHR\\NR\end{matrix}\right]_2 C_6H_5OH$$

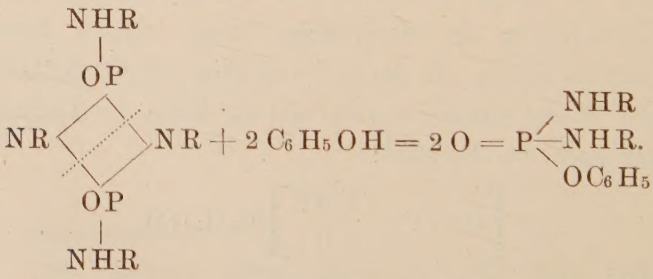
oder:

$$\left[O=P\begin{matrix}NHR\\NR\end{matrix}\right]_2 C_2H_5OH$$

zusammengesetzt erwiesen. Die Idee lag nun nahe, durch anders geregelte Einwirkung von z. B. Phenol, zwei Moleküle hiervon auf ein doppeltes Molekül Oxyphosphazo-Verbindung zur Reaktion zu bringen, um so Ester der sekundären n-Phosphinsäuren zu erhalten. Dieses gelang so überraschend einfach und gut, dass diese Darstellungsweise für die Ester der sekundären n-Phosphinsäuren als eine rationellere bezeichnet werden muss, als die Darstellung dieser Ester aus den Chloriden. Im ersten Falle der Einwirkung von Phenol war eine Bindung des Ringes gelöst und unter Hinzutritt von einem Molekül Phenol Körper von folgender Konstitution gebildet worden:



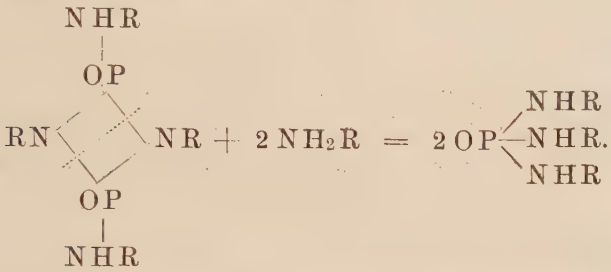
Im zweiten Falle waren zwei Bindungen gelöst unter Zerfall des doppelten Moleküls:



Auch für die Darstellung der gemischten oder einfachen tertiären n-Phosphinoxyde erscheint es zweck-

mässig, von den Oxyphosphazo-Verbindungen auszugehen.

Durch einfaches Lösen der Oxyphosphazo-Körper in den betreffenden Aminen sind die n-Phosphinoxyde leicht zu erhalten. Es treten dabei aber stets zwei Moleküle Amin in Reaktion nach der Formel:



Versuche analog der Einwirkung von Phenol Körper zu erhalten, die: $\left[O=P\begin{matrix}NHR\\NR\end{matrix}\right]_2 NH_2R$ zusammengesetzt waren, sind bis jetzt ergebnislos verlaufen.

Auch mit Acetessigester, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Essigsäureanhydrid, mehrwertigen Alkoholen u. a. scheinen die Oxyphosphazo-Verbindungen leicht zu reagieren und wohl charakterisierte Körper zu ergeben. Weitere Versuche müssen hierüber Aufklärungen geben.

Die Analysen dieser Verbindungen waren mitgrossen Schwierigkeiten verknüpft, denn der Kohlenstoff konnte trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen auf dem gewöhnlichen Wege der Verbrennung nicht bestimmt werden. Es wurden bis 30 % Kohlenstoff zu wenig gefunden. Man kann wohl annehmen, dass die gebildete

Phosphorsäure die Kohlenstoffmoleküle so umhüllt, dass die weitere Verbrennung sehr erschwert ist. Erst durch die Anwendung des Messinger'schen[1] Verfahrens, den Kohlenstoff durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure auf nassem Wege zu bestimmen, gelang es, übereinstimmende Analysen zu erhalten. Es sei auf die Zweckmässigkeit und Sicherheit der Messinger'schen Methode bei der Analyse derartiger Körper besonders hingewiesen.[2] Nur ist zu bemerken, dass nach den Erfahrungen mit diesen Körpern die Dauer des Erhitzens erheblich länger sein muss, als dies Messinger angiebt. Nach zwei bis zweieinhalb Stunden, wie Messinger vorschreibt, wurden stets zwei bis drei Prozent Kohlenstoff zu wenig gefunden. Erst nach vierstündigem Erhitzen, welches in den letzten 10 Minuten bis zum Kochen des Kolbeninhalts gesteigert wurde, war alle Kohlensäure ausgetrieben.

[1]) Berichte: 21, 2910; 23, 2756.

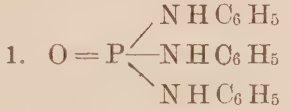
[2]) In der Dissertation des Herrn Joseph Elliott Gilpin — Baltimore 1892 — „Orcin-Sulphon-Phthalein and the action of Phosphorus pentachloride on Aniline and its salts" wird gesagt . . . . . this substance, containing cabon, nitrogen and phosphorus, so that the carbon could not be determined quantitatively in these substances.

Das kann ich nur bestätigen. Den unter **20** Analysen, welche ich auf dem gewöhnlichen Wege der Verbrennung mit den verschiedensten Oxydationsmitteln wie:

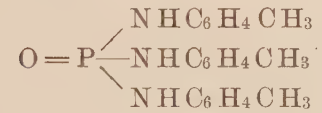
1. Kupferoxyd,
2. Kaliumbichromat,
3. Kali chloricum,
4. Bleichromat

ausführte, waren nicht zwei übereinstimmende. Erst als ich auf Veranlassung des Herrn Professor Michaelis die Messinger'sche Methode anwandte, erhielt ich richtige Resultate.

Was die Molekulargewichtsbestimmungen anbetrifft, so wurden nach der Methode von Raoult durch Gefrierpunktserniedrigung bei verschiedenen Derivaten stets zu kleine Zahlen gefunden, trotzdem die in Eisessig gelösten Körper durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausfielen. Um nun zu konstatieren, ob dieses auffallende Verhalten allen phosphorhaltigen Körpern eigen ist, wurden einfache, bekannte Körper, deren Zusammensetzung einen Zweifel nicht mehr unterliegen konnte, daraufhin untersucht. Dabei stellte es sich heraus, dass bei allen Körpern, die neben P- noch NH-Gruppen enthalten, wie z. B.:



1. $O=P(NHC_6H_5)(NHC_6H_5)(NHC_6H_5)$



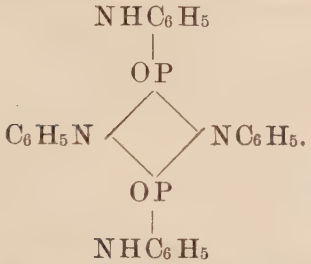
2. $O=P(NHC_6H_4CH_3)(NHC_6H_4CH_3)(NHC_6H_4CH_3)$

ein viel zu kleines Molekulargewicht gefunden wurde, jedoch stets mehr als die Hälfte der berechneten Zahl. Nachfolgend mögen beispielshalber die Ergebnisse einer Anzahl von Bestimmungen angeführt werden, die auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis Herr Dr. Luxembourg die Güte hatten auszuführen. Als Lösungsmittel wurde stets Eisessig angewendet, dessen Konstante zu 39 angenommen wurde. Der Kontrolle wegen wurde zunächst mit dem Apparate, mit dem sämtliche folgende Bestimmungen ausgeführt sind, die Molekulargrösse von Salicylsäure bestimmt.

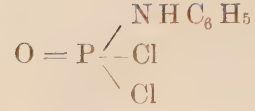
Gr Substanz	Gr Eisessig	Beobachtete Erniedrigung	Gr Substanz auf 100 gr Eisessig	Gefundenes Molekulargewicht
1. Salicylsäure: $C_7H_6O_3 = 138.$				
0.2940	16.431	0.52	1.79	134
2. Diacetontolylphosphinsäure: $C_{13}H_{19}PO_3 = 254.$				
0.2005	21.90	0.16	0.91	223
0.2628	—	0.21	1.20	223
3. Xylylphosphinsäure: $C_8H_{11}PO_3 = 186.$				
0.1430	20.610	0.13	0.694	208
0.3345	—	0.30	1.62	210
4. Trianilin-n-phosphinoxyd: $C_{18}H_{18}N_3PO = 323.$				
0.4330	22.23	0.27	1.19	281
0.6565	—	0.41	2.95	280
5. Tri-p-toluidin-n-phosphinoxyd: $C_{21}H_{24}N_3PO = 365.$				
0.1467	17.46	0.17	0.84	193
0.2942	—	0.32	1.68	204
6. Tri-o-toluidin-n-phosphinoxyd: $C_{21}H_{24}N_3PO = 365.$				
0.3295	19.75	0.26	1.66	250
0.4275	—	0.36	2.16	234
7. Äthyl-Derivat des Oxyphosphazobenzolanilid. $\left[O=P\begin{matrix}NHC_6H_5\\ \diagdown\!\!\diagup \\ NC_6H_5\end{matrix}\right]_2 C_2H_5OH = 506.$				
0.1385	20.49	0.09	0.67	293
0.3453	—	0.20	1.68	328
0.6119	—	0.32	2.98	363

Experimenteller Teil.

Oxyphosphazobenzolanilid.



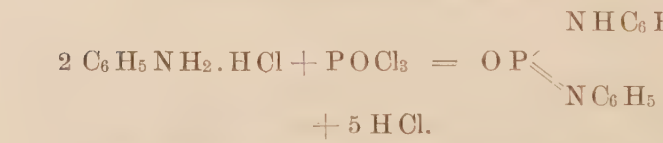
Zwei Moleküle fein schuppenförmiges, salzsaures Anilin wurden mit einem Molekül Phosphoroxychlorid und soviel Steinkohlenteer-Xylol versetzt, dass die Masse dickflüssig war. Diese Mischung wurde am Rückflusskühler im Ölbade 15 Stunden auf 120° erhitzt. Die Temperatur wurde dann auf 150° gesteigert und so lange erhitzt, bis der ölig gewordene Kolbeninhalt vollkommen in eine weisslich grüne, krümliche Masse umgewandelt war. Diese wurde mit Wasser mehrere Stunden auf dem Dampfbade erhitzt. Dadurch wurde erstens das noch vorhandene Xylol verjagt, zweitens das etwa nicht zur Reaktion gekommene salzsaure Salz gelöst, drittens das eventl. gebildete primäre n-Oxychlorphosphin:



zersetzt. Das resultierende weissgrüne Pulver wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und dann am Rückflusskühler zweimal längere Zeit mit Alkohol und einmal mit Äther ausgekocht, bis die ablaufenden Flüssigkeiten vollkommen farblos erschienen. Es hinterblieb ein blendend weisses Pulver, welches chlorfrei war und sich nach der Analyse als:

zusammengesetzt erwies.

Der chemische Vorgang ist folgender:



Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

I. 0,2097 gr Substanz gaben 0,4840 gr Kohlensäure.

II. 0,1888 gr „ „ 0,4308 gr „ .

III. 0,1242 gr „ „ 13,1 ccm feuchten N bei 11° und 763 mm Barom.

IV. 0,1760 gr Substanz gaben 19.00 ccm feuchten N bei 23° und 757 mm Barom.

V. 0,3325 gr Substanz gaben 0,1571 $Mg_2P_2O_7$.

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	62,94	62,22	—	—	—
N =	—		12,62	12,12	—
P =	—	—	—	—	13,20

Berechnet für: $C_{12}H_{11}N_2PO$

C = 62,60 %

N = 12,17 „

P = 13,47 „ .

Das Oxyphosphazobenzolanilid ist ein sandartiges, feines, blendend weisses Pulver, welches erst bei 357° C. zu einem gelblichen Öle schmilzt.[1] Es ist in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich, äusserst beständig und wird bei gewöhnlichem Drucke weder von konz. Salzsäure noch von Alkalien verändert. Ebensowenig reagierte trockenes Salzsäuregas bei gleichzeitiger Erwärmung des Oxyphosphazobenzolanilids auf 150°. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt es leicht beim Erwärmen in Anilin und Phosphorsäure, ebenso Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr. Teilweise zersetzt wird es durch Erhitzen mit Anilin und Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, phosphorsaures Anilin dabei bildend.

Bei der Darstellung hat man sein Augenmerk darauf zu richten, dass das salzsaure Salz als solches in die Reaktion eintritt und nicht durch eine anfangs zu hoch gesteigerte Temperatur in Base und Säure zerfällt. In diesem Falle entsteht zum grössten Teile das von Michaelis und v. Soden beschriebene Trianilin-n-Phosphinoxyd:

$$O=P\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5.\end{cases}$$

---

[1]) Die Schmelzpunktbestimmungen wurden mit einem mit Stickstoff gefüllten Thermometer ausgeführt, der von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft war und noch Temperaturen von 550° C. genau angab.

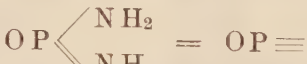
Aus diesem Grunde mussten z. B. bei der Darstellung der analogen Verbindungen aus den Toluidinen die Reaktionsmassen erst längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt werden. Die salzsauren Salze der Toluidine scheinen sowohl leichter sublimierbar als auch leichter zersetzbar zu sein. Der Zusatz des Xylols als Verteilungsmittel ist direkt notwendig. Es ist ratsam einen recht grossen Kolben anzuwenden, damit die allmählich fest und hart werdende Masse eine möglichst dünne Schicht ausmacht, da es sonst leicht passieren kann, dass beim Ende der Reaktion durch die stossweise Entwickelung der Salzsäure der Kolben zerschmettert wird. Auf diese Weise erhält man mühelos eine beinahe theoretische Ausbeute. Es wurden z. B. aus 250 gr salzsaurem Anilin und 150 gr Phosphoroxychlorid 210 gr Oxyphosphazobenzolanilid gewonnen. Die Theorie verlangt 225 gr. Ebenso wie das von Hugo Schiff und später von G. Wurtz dargestellte Phosphorsäuretriamid Ammoniak abspaltet, dabei in das Gerhardt'sche Phosphamid übergehend:

$$OP\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases} = OP\begin{cases} NH_2 \\ \\ NH \end{cases} + NH_3,$$

ebenso spaltet auch das von Michaelis und v. Soden beschriebene Trianilin-n-Phosphinoxyd Anilin ab und geht in das Oxyphosphazobenzolanilid über:

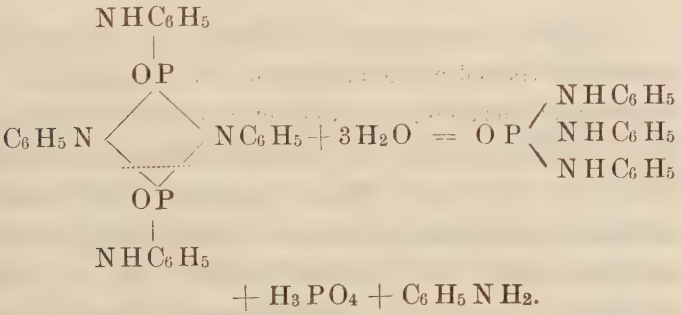
$$OP\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} = OP\begin{cases} NHC_6H_5 \\ \\ NC_6H_5 \end{cases} + C_6H_5NH_2.$$

Wie dann weiter das Gerhardt'sche Phosphamid noch weiter Ammoniak abspaltet und dabei den von Gerhardt „Biphosphamid", von Gladstone wohl richtiger „Phosphonitryl" genannten Körper bildet:

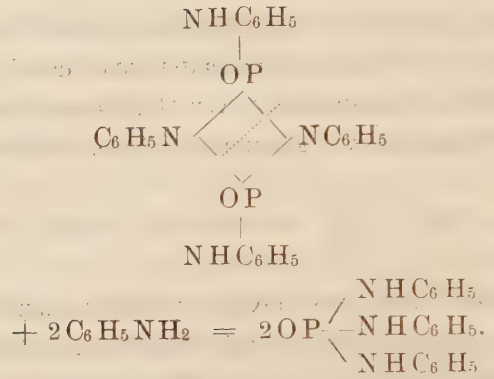


so verliert auch das Oxyphosphazobenzolanilid beim Erhitzen auf ca. 400° noch reichliche Mengen Anilin. Besässe der Körper nur die einfache Molekulargrösse, so wäre diese Abspaltung von Anilin nur schwer zu erklären. Der hierdurch resultierende Körper stellt eine hellgelbe, glasartige Masse dar, welche in Alkohol löslich, in Wasser und Äther unlöslich ist. Trotzdem konnten analysenreine Produkte bisher nicht erhalten werden.

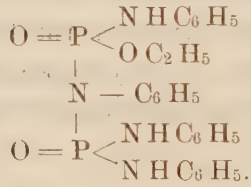
Durch längeres Erwärmen mit Essigsäure auf dem Wasserbade nimmt das Oxyphosphazobenzolanilid drei Moleküle Wasser auf und bildet Trianilin-n-Phosphinoxyd und Anilin:



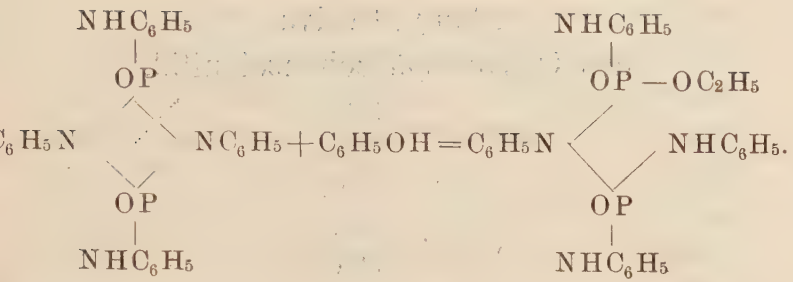
Derselbe Körper entsteht durch Lösen des Oxyphosphazobenzolanilids in Anilin:



Äthyl-Derivat des Oxyphosphazobenzolanilid.



Zu einer konzentrierten Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol wurde allmählich soviel Oxyphosphazobenzolanilid hinzugefügt, als sich bei schwachem Erwärmen löste. Die Lösung wurde in vielkaltes Wasser gegossen, wobei sich eine weisse Masse ausschied. Diese wurde abgesaugt, ausgewaschen und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Die Analysen ergaben, dass zu dem doppelten Molekül des Oxyphosphazobenzolanilid ein Molekül Alkohol hinzugetreten war, also eine Bindung des viergliedrigen Ringes gelöst war:



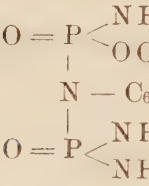
Die Elementaranalysen gaben folgende Daten:

I. 0,1798 gr Substanz gaben 0,4050 gr Kohlensäure.
II. 0,1602 gr „ „ 0,3608 gr „
III. 0,1210 gr „ „ 11,7 ccm feuchten N bei 12° und 755 mm Barom.
IV. 0,1262 gr „ „ 12,6 ccm feuchten N bei 21° und 754 mm Barom.
V. 0,3474 gr „ „ 0,1487 $Mg_2P_2O_7$.

	Gefunden:					Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{26}H_{28}N_4P_2O_3$
C =	61,43	61,45	—	—	—	61,66 %
N =	—	—	11,40	11,27	—	11,06 „
P =	—	—	—	—	11,95	12,25 „

Der Körper krystallisiert in glänzenden, kleinen Schuppen vom Schmelzpunkt 220°. Er ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Äther und Wasser unlöslich. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird er nicht verändert. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben keine übereinstimmende Resultate.

Phenyl-Derivat des Oxyphosphazobenzolanilid.

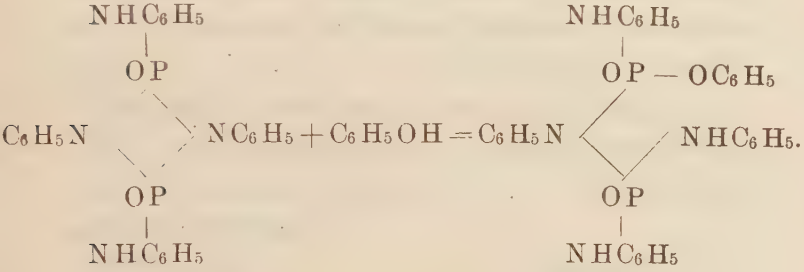


Zu einem grossen Überschusse von wasserfreiem Phenol, ca. 30 gr, welche im Ölbade auf 140° erhitzt wurden, brachte ich in drei bis 4 Portionen allmählich 10 gr Oxyphosphazobenzolanilid. Nachdem man im ganzen etwa 1 Stunde erhitzt hatte, war die Operation beendet. Man erhält ein gelbes Öl, welches beim Erkalten bald erstarrt. Beim Hinzufügen von wenig Alkohol zu der noch warmen Masse erfolgte die Abscheidung eines Krystallbreies, der abgesaugt und aus kaltem Alkohol umkrystallisiert wurde. Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

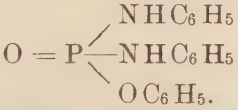
I. 0,1363 gr Substanz gaben 0,3228 gr Kohlensäure.
II. 0,2133 gr „ „ 0,5071 gr „
III. 0,1947 gr „ „ 18 ccm feuchten N bei 22° und 752 mm Barom.
IV. 0,1543 gr „ „ 14,2 ccm feuchten N bei 22° und 758 mm Barom.
V. 0,2321 gr „ „ 0,0906 $Mg_2P_2O_7$.

	Gefunden:					Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{30}H_{28}N_4P_2O_3$
C =	64,59	64,85	—	—	—	64,98 %
N =	—	—	10,35	10,39	—	10,10 „
P =	—	—	—	—	10,92	11,19 „

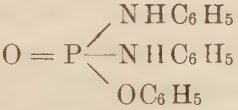
Der Körper krystallisiert in schönen silberglänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 240° und ist in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, in Benzol sehr schwer löslich. Von Alkalien und Säuren wird er nicht verändert. Der Körper ist also entstanden, indem ein Molekül Phenol zu dem doppelten Moleküle Oxyphosphazobenzolanilid hinzugetreten ist unter Lösung einer Bindung des viergliedrigen Ringes:



Dianilin-n-Phosphinsäurephenylester.



Durch Einwirkung von 2 Molekülen Phenol auf ein Molekül Oxyphosphazobenzolanilid wurde eine Verbindung von der Formel:



erhalten, wonach dieselbe der Phenylester der Dianilin-n-Phosphinsäure sein musste. Zur Darstellung verfuhr ich wie folgt:

Zwei Moleküle Phenol und ein Molekül Oxyphosphazobenzolanilid wurden über freier Flamme zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten erschien die Masse trübe und undurchsichtig. Es hatte den Anschein, als ob noch nicht alles Oxyphosphazobenzolanilid sich in Phenol gelöst hatte. Die Masse wurde daher nochmals geschmolzen und einen Moment zum Sieden erhitzt. Jetzt erhielt man nach dem Erkalten ein glasartiges, klares, braunes Produkt. Dieses wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert.

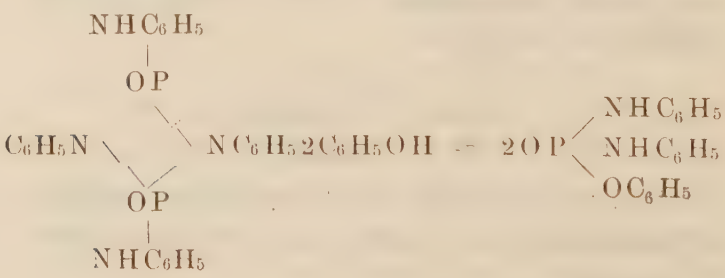
Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1478 gr Substanz gaben 0,3596 gr CO_2.

II. 0,1236 gr „ „ 9,6 ccm feuchten N bei 23° und 757 mm Barom.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{18}H_{17}N_2PO_2$
C = 66,36	—	66,60 %
N = —	8,72	8,64 „

Es mussten also unter Zerfall des viergliedrigen Ringes zwei Moleküle Phenol aufgenommen sein nach der Formel:



Die Verbindung schmilzt bei 165° und bildet feine weiss-verfilzte Nadeln.

Sie hätte identisch sein müssen mit dem von Michaelis und Schulze[1] aus dem Dianilin-n-Oxychlorphosphin durch Einwirkung von Phenol erhaltenen Ester: $(C_6H_5NH)_2POOC_6H_5$. Da dieses nicht der Fall war, so wurde der Kontrolle wegen der Ester nach der Vorschrift von Schulze nochmals dargestellt. Das dazu notwendige Dianilin-n-Oxychlorphosphin wurde nach einer etwas abgeänderten Methode gewonnen, da bei der Methode von Michaelis und Schulze zum grössten Teile primäres Phosphin gebildet wird. Sie hatten damals eine Ausbeute von ca. 15% erhalten. Auch sind noch einige Eigenschaften dieses interessanten Körpers nachzutragen.

Dianilin-n-Oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\\Cl.\end{cases}$$

Es wurden zwei Moleküle trockenes, gepulvertes, salzsaures Anilin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid und einem diesem gleichen Volumen Xylol versetzt. Diese Mischung wurde nach 40stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade noch solange im Ölbade einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt, bis ein klares, hellgelbes Öl entstanden war. Bei weiterem Erhitzen geht nun dieses Öl durch Abspaltung von Salzsäure — es tritt

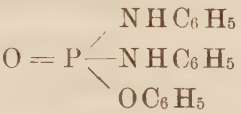
[1]) Berichte: 27, 2572.

dabei eine erneute heftige Entwickelung von Salzsäure ein — in das weiter unten zu beschreibende Oxyphosphazobenzolanilid über. Gelingt es nun, diesen ersten Moment der Umwandlung des Öles in das feste Oxyphosphazobenzolanilid zu beobachten und giesst man dann den noch heissen Kolbeninhalt schnell in kaltes Wasser, so erhält man beinahe eine theoretische Ausbeute. Primäres Phosphin ist kaum mehr vorhanden. Man wird aber trotzdem gut thun diesen Moment nicht abzuwarten, da die Umwandlung sehr schnell vor sich geht und lieber das Öl, sobald sich alles salzsaure Salz gelöst hat, weiter verarbeiten. Die Ausbeute beträgt dann noch immer 60—70 %. Die weitere Verarbeitung geschah nach der Vorschrift von Schulze. Die Masse wurde mit Wasser ausgekocht, wobei sie fest werden muss und der Rückstand, der keine harzige Masse vorstellt, sondern ein beinah weisses, kaum backiges Pulver aus möglichst wenig heissem Alkohol umkrystallisiert. Es sei besonders hervorgehoben, dass das erste Erfordernis zu einer guten und ausgiebigen Darstellung dieses Körpers, wie überhaupt aller N-Phosphine, die absolute Reinheit des Phosphoroxychlorides ist. Das käufliche, welches als Nebenprodukt gewonnen, oft z. B. Thionylchlorid enthält, liefert dunkelblau gefärbte, schmierige Massen, mit denen dann wenig anzufangen ist. Es ist daher zweckmässig, das Phosphoroxychlorid nach der Vorschrift von E. Derwin[1] aus Phosphortrichlorid und chlorsaurem Kali selbst darzustellen.

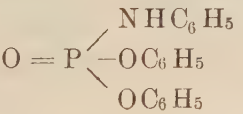
[1]) Lehrbuch der anorganischen Chemie von Prof. Dr. A. Michaelis, Bd. IV (II) S. 1523.

Das so erhaltene sekundäre N-Oxychlorphosphin des Anilin hatte den Schmelzpunkt 174° und ist leicht in Alkohol, weniger leicht in Xylol, schwer in Toluol löslich, in Benzol, Äther, Chloroform unlöslich. Aus Xylol krystallisiert es in schönen, langen, feinen Nadeln. Beim Erhitzen geht dasselbe unter heftiger Entwickelung von Salzsäure in Oxyphosphazobenzolanilid über.

Der Phenylester:



wurde gewonnen, indem molekulare Mengen völlig wasserfreien Phenols und des sekundären n-Oxychlorphosphins vorsichtig direkt über der Flamme so lange erhitzt wurden, bis keine Salzsäureentwickelung mehr beobachtet werden konnte. Die Schmelze musste mit Tierkohle zu wiederholten Malen ausgekocht werden und der Ester krystallisierte dann aus Alkohol und Wasser in weissen, verfilzten Nadeln. Dieselben haben den Schmelzpunkt 164 bis 165° und erwiesen sich in jeder Beziehung mit dem aus dem Oxyphosphazobenzolanilid enthaltenen Ester identisch. Schulze giebt sowohl den Schmelzpunkt als auch die Krystallform anders an. Nach dem Schmelzpunkt zu urteilen, der bei 125° lag, ist anzunehmen, dass er vielleicht durch Abspaltung von Anilin den Phenylester des primären Phosphins:

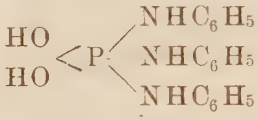


unter Händen gehabt hat, der bei 129° schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1720 gr Substanz gaben 13,8 ccm feuchten N bei 24° und 757 mm Barom.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{17}N_2PO_2$
N = 8,96	8,64 %.

Pentahydroxyl-Phosphorsäuretrianilid.



Es wurden 10 gr Oxyphosphazobenzolanilid mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol, Wasser oder verdünnter Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 150° sechs Stunden erhitzt. In allen drei Fällen war derselbe Körper gebildet. Wurde Alkohol angewendet, so resultierte eine gelbe, klare Lösung, wurde Wasser oder verdünnte Natronlauge verwendet, so war bereits im Rohr ein Krystallbrei von dünnen Nadeln enthalten.

Dieser Krystallbrei, bezw. die aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten gewonnene Masse wurde aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert und bildete dann lange, schöne, leicht zerbrechliche Nadeln vom Schmelzpunkte 217°. Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

I. 0,1860 gr Substanz gaben 0,4326 gr Kohlensäure.
II. 0,2006 gr „ „ 0,4668 gr „
III. 0,1979 gr „ „ 21,00 ccm feuchten N bei 19° und 765 mm Barom.

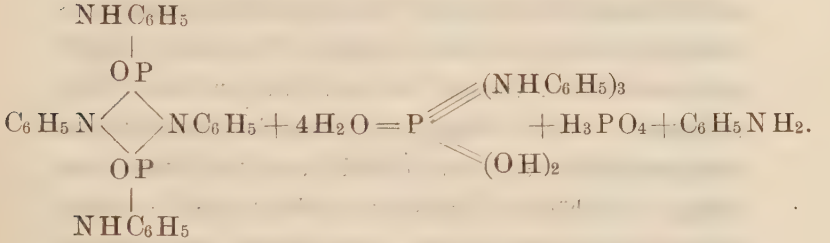
IV. 0,1954 gr Substanz gaben 21,5 ccm feuchten N bei 22° und 764,5 mm Barom.

V. 0,2739 gr „ „ 29,8 ccm feuchten N bei 20° und 745,5 mm Barom.

VI. 0,2512 gr „ „ 0,0803 $Mg_2P_2O_7$.

	Gefunden:						Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_{18}H_{20}N_3PO_2$
C =	63,43	63,43	—	—	—	—	63,34 %
N =	—	—	12,28	12,53	12,21	—	12,31 „
P =	—	—	—	—	—	8,92	9,10 „

Der Körper ist also durch Aufnahme von vier Molekülen Wasser nach folgender Gleichung entstanden:



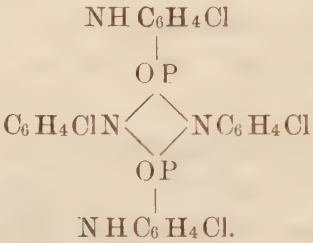
Sowohl Phosphorsäure als auch Anilin konnten in den Reaktionsmassen nachgewiesen werden.

Da der Körper auch aus dem Trianilin-n-Phosphinoxyd durch Aufnahme von einem Molekül Wasser entsteht, so ist letzteres wohl als Zwischenprodukt anzunehmen.

Das Pentahydroxyl-phosphorsaure-trianilid ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. Die Lösung reagiert neutral. Es ist ein beständiger Körper, der weder von verdünnten Säuren noch von Alkalien angegriffen wird. Auf 120° längere Zeit erwärmt, verliert der Körper kein Wasser, sondern bleibt völlig

unverändert. Noch höher erhitzt geht er unter Abspaltung von Anilin und Wasser in das Oxyphosphazobenzolanilid über.

Oxyphosphazometachlorbenzolchloranilid.



Der Körper wurde analog dem des Anilin dargestellt, indem zwei Moleküle fein gepulvertes salzsaures meta-Chloranilin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid und soviel Xylol versetzt wurden, dass ein dicker Brei entstand. Dieser wurde erst fünfzehn Stunden am Rückflusskühler auf dem Ölbade auf 120° und dann solange bei höherer Temperatur erhitzt, bis der ganze Kolbeninhalt sich in eine feste Masse umgewandelt hatte. Dieses ging bei den halogenierten Anilinen bedeutend langsamer vor sich als bei dem Anilin selbst. Die Temperatur im Innern des Kolbens musste mindestens 160° betragen, es darf daher nur soviel Xylol genommen werden, dass durch kräftiges Schütteln eine homogene Mischung der Reaktionsmasse erreicht wird. Wird zuviel Xylol verwendet, so dass die Temperatur 140° nicht übersteigen kann, so dauert die Bildung des Körpers bedeutend länger. Die grüne, krümliche Masse wird ebenso wie beim Anilin mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt.

Die Elementaranalysen, bei welchen der Kohlenstoff nach der Messinger'schen Methode so bestimmt wurde, dass vor die Kalilauge ausser dem Trockenapparat noch eine kleine Waschflasche mit konzentrierter Jodkaliumlösung eingeschaltet wurde, ergaben folgende Daten:

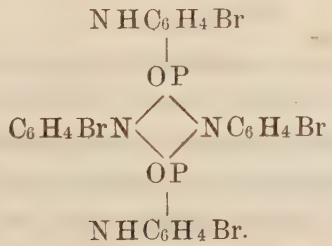
I. 0,2311 gr Substanz gaben 0,4124 gr Kohlensäure.

II. 0,1741 gr „ „ 15,00 ccm feuchten N bei 23° und 758 mm Barom.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{24}H_{18}N_4P_2O_2Cl_4$
C =	48,70	—	48,32 %
N =	—	9,73	9,40 „

Das Oxyphosphazometachlorbenzolchloranilid ist ein blendend weisses, sandartiges Pulver, welches bei 341° schmilzt und welches in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist. Es ist äusserst beständig und wird weder von konzentrierter Salzsäure noch von Alkalien verändert. Konzentrierte Schwefelsäure spaltet es bei gewöhnlicher Temperatur, konzentrierte Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt in meta-Chloranilin und Phosphorsäure.

Oxyphosphazometabrombenzolbromanilid.



Vollkommen analog dem vorigen wurde dieser Körper erhalten aus salzsaurem meta-Bromanilin und Phosphoroxychlorid. Es muss auch hier darauf geachtet werden, dass nur soviel Xylol verwendet wird, dass eine homogene Mischung leicht erreicht werden kann. Ohne dieses rein mechanisch wirkende Verteilungsmittel ist der Körper bei wiederholten Versuchen gar nicht oder nur sehr spärlich erhalten worden. Durch einen zu grossen Zusatz von Xylol wird jedoch auch die Ausbeute sehr beeinträchtigt, vor allem aber die Dauer der Reaktion bedeutend verlängert. Durch längeres Auskochen mit Wasser, Alkohol und Äther konnte er leicht rein erhalten werden.

Die Kohlenstoffanalysen wurden ebenso wie bei dem vorigen Körper ausgeführt.

I. 0,2631 gr Substanz gaben 3,3620 gr Kohlensäure.
II. 0,2408 gr „ „ 15.2 ccm feuchten N bei 18° und 757 mm Barom.
III. 0,2836 gr „ „ 0,2711 Ag Br.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_{24} H_{18} N_4 P_2 O_2 Br$
C =	37,54	—	—	37,11 %
N =	—	7,26	—	7,21 „
Br =	—	—	40,90	41,24 „

Das Oxyphosphazometabrombenzolbromanilid stellt ebenfalls ein blendend weisses, sandartiges Pulver dar, welches in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist und äusserst beständig ist. Schmelzpunkt 329°. So dargestellt bildet sich der Körper nach der Formel:

$$2\,C_6H_4BrNH_2.HCl + POCl_3 = OP\begin{matrix} C_6H_4BrNH \\ \diagdown\!\!\diagdown \\ NC_6H_4Br \end{matrix} + 5\,HCl.$$

Er kann aber auch analog dem Oxyphosphazoparachlorbenzolchloranilid aus dem sekundären meta-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin durch Abspaltung von Salzsäure entstanden sein:

$$(C_6H_4BrNH)_2POCl = OP\begin{matrix} NHC_6H_4Br \\ \diagdown \\ NC_6H_4Br \end{matrix} + HCl.$$

Erhitzt man das sekundäre meta-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin, bezw. da dieser Körper krystallinisch nicht erhalten werden konnte, die wachsartige Masse, welche aus zwei Molekülen salzsaurem meta-Bromanilin und einem Molekül Phosphoroxychlorid nach 48stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade resultierte über freier Flamme, so scheidet sich unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure das Oxyphosphazometabrombenzolbromanilid krystallinisch aus. Durch Waschen mit heissem Alkohol konnten die Krystalle rein erhalten werden.

Äthylderivat des Oxyphosphazometabrombenzolbromanilids.

$$\begin{array}{l} O{=}P\begin{matrix} NHC_6H_4Br \\ OC_2H_5 \end{matrix} \\ \quad | \\ \quad N - C_6H_4Br \\ \quad | \\ O{=}P\begin{matrix} NHC_6H_4Br \\ NHC_6H_4Br. \end{matrix} \end{array}$$

In eine konzentrierten Lösung von Natrium in absolutem Alkohol wurde Oxyphosphazometabrombenzolbromanilid eingetragen. Anfangs löste sich dasselbe

schon in der Kälte, später bei schwachem Erwärmen.

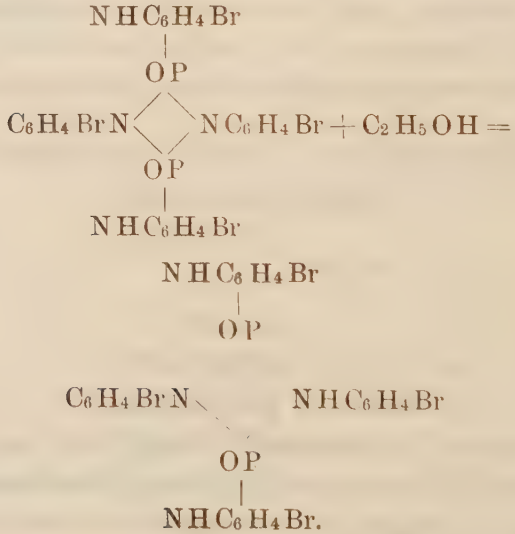
Die Lösung wurde unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine weisse Masse ausschied. Diese wurde abgesaugt, ausgewaschen und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Die Analysen ergaben folgende Daten:

I. 0,2141 gr Substanz gaben 0,3007 gr Kohlensäure.

II. 0,2513 gr „ „ 15,1 feuchten Stickstoff bei 22° und 766 mm Barom.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{26}H_{24}N_4P_2O_3Br_4$
C = 38,30	—	37,95 %
N = —	6,81	6,81 „

Es war demnach, ebenso wie bei der Einwirkung auf Oxyphosphazobenzolanilid eine Bindung des viergliedrigen Ringes gelöst und ein Molekül Äthylalkohol hinzuaddiert worden.



Der Körper krystallisiert in kleinen, wenig schillernden Blättchen vom Schmelzpunkte 203°. Er ist in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Benzol ziemlich schwer löslich. Von verdünnten Säuren oder Alkalien wird er nicht angegriffen.

Anilin-di-m-Bromanilin-n-Phosphinoxyd.

$$O=P\begin{cases}NHC_6H_4Br\\NHC_6H_4Br\\NHC_6H_5.\end{cases}$$

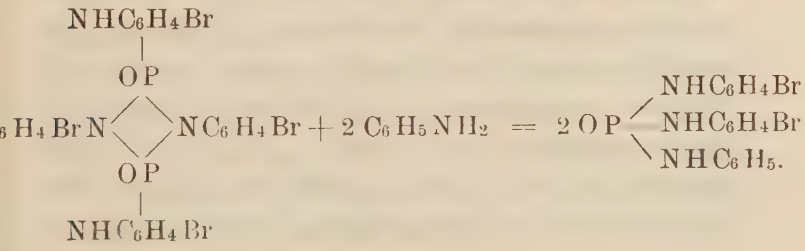
Der Körper konnte aus dem Oxyphosphazometabrombenzolbromanilid sehr einfach erhalten werden, indem fünf Gramm des letzteren in der doppelten Menge Anilin gelöst wurden und diese Lösung einige Minuten im Sieden erhalten wurde. Die nach dem Erkalten ziemlich feste Masse wurde aus absolutem Alkohol krystallisiert.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0,2403 gr Substanz gaben 18,8 ccm feuchten N bei 22° und 762 mm Barom.

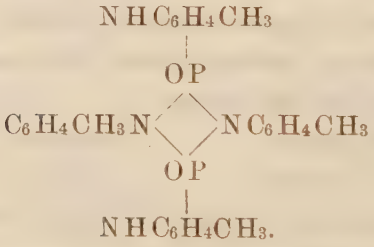
Gefunden:	Berechnet für:
N = 8,88	8,73 %.

Es waren unter Zerfall des Ringes zwei Moleküle Anilin hinzugetreten.



Aus Alkohol scheidet sich das n-Phosphinoxyd in ziemlich langen und dicken glänzenden Nadeln ab, die allmählich an der Luft matter werden und sich mit einem weisslichen Überzuge bedecken, als ob sie verwitterten. Diese Erscheinung, die allen tertiären n-Phosphinoxyden eigen zu sein scheint — schon Michaelis und v. Soden beschreiben diese Eigenschaft beim Trianilin-n-Phosphinoxyd und wollen dieselbe auf eine Änderung der Krystallform zurückführen — beruht vielleicht darauf, dass schon in der Kälte die Umwandlung in die amorphen Oxyphosphazokörper ganz allmählich vor sich geht. Schmelzpunkt 165°. Beim Erhitzen auf höhere Temparaturen wird Anilin wieder abgespalten und das Oxyphosphazometabrombenzolbromanilid regeneriert.

Oxyphosphazoparatoluoltoluid.



Der Körper bildet sich sowohl aus dem von Schulze dargestellten Di-p-toluidin-n-Oxychlorphosphin durch Abspaltung von Salzsäure als auch aus dem von Rudert dargestellten Tri-p-Toluidin-n-Phosphinoxyd durch Abspaltung von Toluidin. In beiden Fällen scheidet sich der Körper krystallinisch aus und kann durch Waschen mit heissem Alkohol leicht rein erhalten

werden. Bei der Darstellung aus dem salzsauren Salze musste ein etwas anderer Weg eingeschlagen werden wie bisher, da das salzsaure Salz leicht in Base und Säure zu zerfallen scheint und dann entsprechend der Formel:

$$6\,CH_3C_6H_4NH_2 + POCl_3 = OP\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\NHC_6H_4CH_3\\NHC_6H_4CH_3\end{matrix} + 3\,C_6H_4CH_3NH_2.HCl$$

beinahe nur Tri-p-Toluidin-n-Phosphinoxyd gebildet wird.

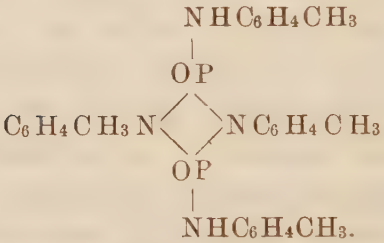
Es wurden zwei Moleküle salzsaures p-Toluidin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid und einem diesem gleichen Volumen Xylol versetzt. Diese Mischung wurde zunächst 15—18 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und darauf im Ölbade die Temperatur anfangs sehr allmählich bis auf 180° gesteigert. Es wandelt sich der Kolbeninhalt dann zunächst in ein gelbes Öl und dieses in eine weisse, krümliche Masse um. Diese wurde gut mit Wasser ausgekocht, um etwa gebildetes primäres n-Oxychlorphosphin zu entfernen, wodurch auch ferner das wenige noch vorhandene Xylol verjagt wurde und dann mit Alkohol mehrmals und einmal mit Äther am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Aus dem ablaufenden Alkohol konnte sowohl Tri-p-Toluidin-n-Phosphinoxyd als auch Di-p-Toluidin-n-Oxychlorphosphin noch isoliert werden. Die Ausbeute ist demnach etwas schlechter wie beim Anilin, sie beträgt aber über 60 % der Theorie. Die Elementaranalyse ergab:

I. 0,2011 gr Substanz gaben 20,1 ccm feuchten N bei 20° und 754 mm Barom.

Gefunden:	Berechnet für:
N = 11,24	$C_{28}H_{30}N_4P_2O_2$
	10,85 %.

Das Oxyphosphazoparatoluoltoluid ist ein weisses, sandartiges Pulver, welches bei 328° schmilzt und welches in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist. Es ist äusserst beständig und wird bei gewöhnlichem Drucke nur von konzentrierter Schwefelsäure zersetzt.

Oxyphosphazoorthotoluoltoluid.



Der Körper wird genau so dargestellt wie der vorige aus salzsaurem ortho-Toluidin und Phosphoroxychlorid mit Hülfe von Xylol. Die Umwandlung dauert einige Stunden länger. Die Ausbeute beträgt über 60% der Theorie. Auch konnte er krystallinisch erhalten werden durch Abspaltung von Salzsäure aus dem von Schülze dargestellten Di-o-Toluidin-n-Oxychlorphosphin und durch Abspaltung von o-Toluidin aus dem von Rudert dargestellten Tri-o-Toluidin-n-Phosphinoxyd. Die Analysen ergaben:

I. 0,2077 gr Substanz lieferten 0,4884 gr Kohlensäure.
II. 0,2299 gr „ „ 21,5 ccm feuchten N bei 20° und 761 mm Barom.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{23}H_{30}N_4P_2O_2$
C = 65,39	—	65,11%
N = —	10,71	10,85 „

Das Oxyphosphazoorthotoluoltoluid erhält man im Gegensatze zu allen anderen bis jetzt beschriebenen analogen Verbindungen nicht als weisses, sandartiges Pulver, sondern in kleinen, schillernden, schuppenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 309°. Dieselben sind schwach grau gefärbt und können auf keine Weise farblos erhalten werden. Sie sind vollkommen unlöslich und bei gewöhnlichem Drucke selbst gegen konzentrierte Salzsäure beständig.

Im Anschlusse an diese Oxyphosphazoverbindungen wurden noch die n-Oxychlorphosphine der para- und meta-Bromaniline untersucht.

Para-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin.

$C_6H_4BrNH - POCl_2$.

Ein Molekül trockenes, fein gepulvertes, salzsaures para-Bromanilin wurde mit eineinhalb Molekülen Phosphoroxychlorid so lange am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, bis der anfangs breiartige Kolbeninhalt zu einer öligen, klaren Flüssigkeit umgewandelt war. Es entwichen dabei reichliche Mengen von Salzsäuregas. Der Kolbeninhalt wurde mit Petroläther übergossen, abgekühlt und mit einem Glasstabe gerieben, wodurch derselbe bald zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde abgesaugt, mit Petroläther

gut abgespült, in wenig heissem Benzol gelöst und mit viel Petroläther überschüttet, wobei der Körper langsam in durchsichtigen dicken Krystallen abgeschieden wurde. Die frisch bereiteten Krystalle über Natronkalk und Paraffin getrocknet, ergaben bei der Analyse folgende Daten. Die am Phosphor gebundenen Cl-Atome wurden durch Natronlauge abgespalten.

I. 0,3002 gr Substanz gaben 0,2930 Ag Cl.
II. 0,5985 gr „ „ 0,5847 „
III. 0,2664 gr „ „ 0,0988 $Mg P_2 O_7$.
IV. 0,4383 gr „ „ 0,1695 „
V. 0,1632 gr „ „ 17,7 ccm feuchten N bei 20^0 und 754 Barom.

	Gefunden:					Berechnet für:
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_6 H_5 Br N P O Cl_2$
Cl =	24,15	24,26	—	—	—	24,56 %
P =	—	—	10,36	10,80	—	10,72 ..
N =	—	—	—	—	5,35	4,84 ..

Das para-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin krystallisiert aus Benzol langsam in dicken, würfelartigen Krystallen, die bei 98^0 schmelzen. Auf Zusatz von viel Chloroform zu der Benzol-Lösung scheidet es sich rasch in ziemlich derben Nadeln ab, von denen stets mehrere vereinigt sind. Von heissem Wasser wird die Verbindung leicht mit lebhafter Reaktion in para-Bromanilin, Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Chloroform und Äther, beinahe unlöslich in Petroläther. Wässrige Alkalien lösen sie klar auf unter Bildung der Salze der para-Bromanilin-n-Phosphinsäure.

Para-Bromanilin-n-Phosphinsäure.

$C_6H_4BrNHPO(OH)_2$.

Die Säure konnte leicht erhalten werden, indem das para-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin in überschüssigem, wässrigem Ammoniak gelöst, und diese Lösung unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt wurde. Der entstandene weisse Niederschlag wurde so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wurde, dann auf Thonplatten getrocknet und aus Alkohol und Wasser krystallisiert. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1892 gr Substanz lieferten 0,056 ccm Wasser und 0,196 gr Kohlensäure.

Gefunden:	Berechnet für: $C_6H_5BrNPO_3$
C = 28,25	28,57 %
H = 3,22	2,77 „

Die para-Bromanilin-n-Phosphinsäure krystallisiert in schönen, silberglänzenden, weichen Schuppen, die bei 158° schmelzen. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter lösslich in heissem, leicht in Alkohol. Mit Wasser gekocht zersetzt sich die Säure allmählich in para-Bromanilin und Phosphorsäure.

Para-Bromanilin-n-Phosphinsäure-phenylester.

$$C_6H_4BrNHPO\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5.\end{matrix}$$

Zwei Moleküle völllg wasserfreies Phenol wurden mit einem Molekül p-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin im Ölbade auf 160° erhitzt. Nachdem sich die Mischung verflüssigt hatte, begann die Veresterung unter lebhafter Salzsäureentwickelung. Nach Beendigung der Gasentwickelung wurde die Temperatur auf 190° gesteigert, wodurch eine erneute, der ersten gleich starke Reaktion eintrat. Es wurde nun mit dem Erhitzen so lange fortgefahren, bis keine Salzsäure mehr entwich. Die Temperatur darf 200° nicht überschreiten, da sonst Zersetzung des n-Oxychlorphosphins eintritt. Das so erhaltene dicke Öl erstarrte bald zu einer glasigen Masse, die in wenig heissem Alkohol gelöst wurde. Ein geringer, schwer lösslicher Rückstand, welcher sich als saurer Ester erwies, hinterblieb. Die mit Tierkohle behandelte Lösung schied beim Erkalten den Ester in kleinen, durchsichtigen Täfelchen aus, die bei 112° schmolzen. Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2238 gr Substanz lieferten 0,4388 gr Kohlensäure und 0,0852 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{15}BrNPO_3$
C = 53,47	53,46 %
H = 3,70	4,23 „

Auffallend ist es, dass die Schmelzpunkte der Phenylester der n-Oxychlorphosphine durch Eintritt der Halogenatome in den Benzolkern niedriger werden. Es schmelzen:

1. Anilin-n-Phosphinsäurephenylester 129°.
2. p-Chlor „ „ „ 117°.
3. p-Brom „ „ „ 112°.

Saurer p-Bromanilin-n-Phosphinsäurephenylester.

$$C_6H_4BrNHPO<\begin{matrix}OC_6H_5\\OH.\end{matrix}$$

Unterbricht man die Veresterung bei der oben beschriebenen Darstellung des neutralen Esters vor Eintritt der zweiten Reaktion, so entsteht zum grösseren Teile ein Körper, in welchem nur ein Chloratom durch den Phenylrest ersetzt ist. Dieses Chlorid geht jedoch schon beim Behandeln mit Alkohol in den sauren Ester über. Durch fraktionierte Krystallisation kann dieser Körper leicht von dem gebildeten neutralen Ester getrennt werden. Besser und reichlich wird der saure Ester erhalten, wenn man nur ein Molekül wasserfreies Phenol auf ein Molekül para-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin einwirken lässt. Der Ester ist schwer krystallinisch zu erhalten, da er in Äther und Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich ist. Er wurde analysenrein erhalten, indem er mit Äther und kaltem Alkohol ausgeschüttelt, in kohlensauren Alkalien gelöst und dann mit verdünnter Salzsäure gefällt wurde. Schmelzpunkt 164°.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen;

0,2374 gr Substanz gaben 0,3801 gr CO_2 und 0,0772 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{11}BrNPO_3$
C = 43,66	43,90 %
H = 0,61	3,35 „

Para-Bromanilin-n-Phosphinsäure-p-Kresylester.

$$C_6H_4BrNH.PO\begin{matrix}OC_6H_4CH_3\\OC_6H_4CH_3.\end{matrix}$$

Der Ester wurde analog dem Phenylester durch Einwirkung von zwei Molekülen wasserfreien para-Kresols auf ein Molekül para-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin gewonnen. Es konnten deutlich zwei Phasen bei der Reaktion beobachtet werden. Unterbrach man die Veresterung nach der ersten Phase, welche ungefähr bei 160° ihren Abschluss erreicht hatte, so wurde fast nur das Chlorid des sauren Esters erhalten. Erhitzte man dann höher auf ca. 210°, so wurde unter erneuter heftiger Entwickelung von Salzsäure auch das zweite Chloratom durch den Kresylrest ersetzt und man erhielt fast nur neutralen Ester. Das entstandene dicke Öl erstarrte bald zu einer glasartigen braunen Masse, welche in Alkohol gelöst und mit frisch geglühter Tierkohle ausgekocht wurde. Die filtrierte, farblose Lösung schied beim Erkalten den Ester in schönen, weissen Nadeln aus, die in Äther schwer, in Wasser gar nicht und in Alkohol leicht löslich waren. Von verdünnten Säuren oder Alkalien wird er nicht verändert. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°. Der Ester

ist leicht verbrennlich; eine Elementaranalyse gab folgende Daten:

0,2772 gr Substanz gaben 0,5008 gr CO_2 und 0,0917 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{20}H_{19}BrNPO_3$
C = 55,25	55,55 %
H = 4,12	4,39 „

Saurer para-Bromanilin-n-Oxychlorphosphinsäure-para-Kresylester.

$$C_6H_4BrNHPO\begin{cases}OH\\O\,C_6H_4CH_3.\end{cases}$$

Das Chlorid dieses Esters bildet sich bei der Darstellung des neutralen Esters in guter Ausbeute, wenn man ca. bei einer Temperatur von 165—170°, also vor Eintritt der zweiten Salzsäureentwickelung die Reaktion unterbricht. Beim Kochen mit Alkohol geht das Chlorid in den sauren Ester über, welcher von gebildetem neutralen Ester leicht durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden kann, da der saure Ester sehr schwer, der neutrale sehr leicht in Alkohol löslich ist. Ebenso leicht und in guter Ausbeute erhält man den sauren Ester aber, wenn man nur molekularen Mengen des para-Kresols und Bromanilin-n-Oxychlorphosphins reagieren lässt. In beiden Fällen erhält man gelbbraune, glasige Massen, aus deren alkoholischen Lösungen, nachdem dieselben mit Tierkohle behandelt sind, der Ester sehr schnell sich beim Erkalten in kleinen, weissen Täfelchen aus-

scheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 230°. Der Ester ist unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol. Von kohlensauren Alkalien wird er klar gelöst und fällt auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. Von verdünnter Salzsäure wird er nicht verändert.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Daten:

0,3938 gr Substanz gaben 0,6526 gr Kohlensäure und 0,1269 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{12}H_{13}BrNPO_3$
C = 45,19	45,61 %
H = 3,58	3,80 „

Alle Versuche, das sekundäre Phosphin, bezw. das Oxyphosphazoparabrombenzolbromanilid und das tertiäre Phosphinoxyd des para-Bromanilin darzustellen, scheiterten an der bei höherer Temperatur leichten Zersetzlichkeit desselben. Das para-Bromanilin ist das einzige der monohalogenierten Aniline, welches bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt siedet. Im luftverdünnten Raume destilliert unter 50 mm Druck bei 150° C. der weitaus grösste Teil unzersetzt, während ein ganz geringer tiefblau gefärbter Rückstand hinterbleibt. Wohl aber konnten durch Einwirkung von aromatischen Aminen auf das primäre para-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin gemischte tertiäre n-Phosphinoxyde gewonnen werden, von denen sich namentlich das durch Einwirkung von Piperidin dargestellte durch seine Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.

Parabromanilindipiperidin-n-Phosphinoxyd.

$$O = P \begin{cases} NHC_6H_4Br \\ NC_6H_{10} \\ NC_5H_{10}. \end{cases}$$

Die Verbindung konnte leicht erhalten werden durch Einwirkung von vier Molekülen Piperidin auf ein Molekül Parabromanilin-n-Oxychlorphosphin. Unter starker Erwärmung erfolgte sofort Reaktion, die zum Schlusse durch Erhitzen direkt über der Flamme vollendet wurde. Die glasige Schmelze wird zur Beseitigung des gebildeten salzsauren Piperidins mit Wasser ausgekocht und der amorphe Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die Bildung der Verbindung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4BrNHPOCl_2 + 4\,C_5H_{10}NH =$$
$$C_6H_4BrNHPO(NC_5H_{10})_2 + 2\,C_5H_{10}NH.HCl.$$

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2280 gr Substanz gaben 0,1401 Wasser und 0,4127 CO_2.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{16}H_{25}BrN_3OP$
C = 49,36	49,74 %
H = 6,82	6,47 „

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in schönen, grossen, sternförmig gruppierten Nadeln, die bei 169° schmelzen. Beim Erhitzen für sich spalten sie Piperidin ab.

Von weiteren n-Oxychlorphosphinen sind noch die des Metabromanilin untersucht worden. Es konnten hier ausser dem primären Phosphin auch leicht das tertiäre Phosphinoxyd und das Oxyphosphazometabrombenzol-

bromanilid erhalten werden, während das sekundäre Oxychlorphosphin nicht isoliert werden konnte. Es zeigte sich dabei, dass der Einfluss der Meta-Stellung des Halogens ein erheblich geringerer ist, als der der Para-Stellung. Denn während das para-Chloranilin-n-Oxychlorphosphin und das para-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin durch Auflösen in Alkalien die Salze der entsprechenden n-Phosphinsäuren lieferten, aus welchen diese selbst als gut krystallisierende Verbindungen erhalten werden konnten, entsprach das meta-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin der Muttersubstanz, dem Anilin-n-Oxychlorphosphin. Ebenso wie dieses löste es sich klar in Alkalien auf; das auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ausfallende weisse Pulver ist jedoch so leicht zersetzlich, dass stimmende Analysen nicht erhalten werden konnten. Da nur der basische Charakter des Anilin durch eine in die Para-Stellung eingeführte elektronegative Gruppe stärker beeinflusst wird, als durch die Einführung derselben Gruppe in die Meta-Stellung, so erscheinen demnach die n-Phosphinsäuren um so beständiger zu sein, je mehr der basische Charakter des Anilin abgeschwächt ist.

Aus dem Anilin-n-Oxychlorphosphin konnte durch Auflösen in Alkalien und Fällen mit Salzsäure überhaupt kein fassbares Produkt erhalten werden. Aus dem meta-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin wurde, wie schon oben angeführt, die Phosphin-Säure als weisser Niederschlag erhalten, der jedoch schon beim Umkrystallisieren sich zersetzte, während das para-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin die Phosphin-Säure als beständige, gut krystallisierte Verbindung lieferte.

Meta-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin.

$C_6H_4BrNHPOCl_2$.

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von $1^1/_2$ Molekülen Phosphoroxychlorid auf ein Molekül trockenes, fein gepulvertes, salzsaures meta-Bromananilin gewonnen. Die Masse wurde auf dem Wasserbade so lange erhitzt bis der anfangs breiartige Kolbeninhalt in ein gelbes Öl sich umgewandelt hatte. Dieses erstarrte in der Kälte allmählich zu einer Krystallmasse, die abgesaugt, und mit Petroläther gewaschen wurde. Aus einer Mischung aus Benzol und Petroläther krystallisiert das meta-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin leichter wie die entsprechende Verbindung des para-Bromanilin in derben, grossen Krystallen, die an der Luft nicht rauchen. Die Analysen, bei welcher die Cl-Atome durch Natronlauge abgespalten wurden, ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2599 gr Substanz gaben 0,2596 gr AgCl.
II. 0,3123 gr „ „ 0,3054 gr AgCl.
III. 0,3341 gr „ „ 0,1249 gr $Mg_2P_2O_7$.

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_6H_5BrNPOCl_2$.
Cl =	24,79	24,28	—	24,56 %
P =	—	—	10,44	10,72 „ .

Der Schmelzpunkt liegt bei 87 °. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Chloroform, unlöslich in Petroläther. Von heissem Wasser wird sie schnell und lebhaft zersetzt zu meta-Bromanilin, Phosphorsäure und Salzsäure, während kaltes Wasser sie längere Zeit unverändert lässt. Wässrige Alkalien lösen

sie klar auf. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung fiel die n-Phosphinsäure als weisser Niederschlag aus, der sich aber schon durch Umkrystallisieren zersetzte.

Meta-Bromanilin-n-Phosphinsäurenaphtylester.

$C_6 H_4 Br N H P O (O C_{10} H_7)_2$.

Der Ester bildet sich leicht durch Erhitzen von zwei Molekülen β-Naphtols mit einem Molekül m-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin im Ölbade auf 200°. Sobald die Salzsäureentwickelung nachgelassen hat, löst man die Schmelze in Alkohol, kocht mit Tierkohle längere Zeit und krystallisiert aus absolutem Alkohol.

Die Elementaranalyse ergab:

0,2604 gr Substanz lieferten 0,5929 gr Kohlensäure und 0,0954 Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{26} H_{19} O_3 Br N P$
C = 62,09	61,90 %
H = 4,07	3,77 „ .

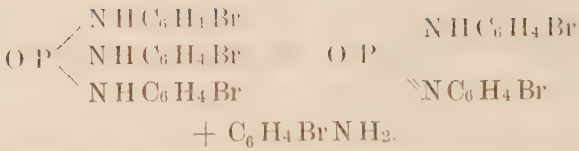
Der Ester krystallisiert in dicken, sternförmig vereinigten, spitzen Nadeln, die bei 166,5° schmelzen.

Er ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Von verdünnten Säuren oder Alkalien wird er nicht angegriffen.

Meta-Bromanilin-n-Phosphinoxyd.

$$O = P \begin{cases} N H C_6 H_4 Br \\ N H C_6 H_4 Br \\ N H C_6 H_4 Br. \end{cases}$$

Es wurde zu sechs Molekülen meta-Bromanilin allmählich in sehr kleinen Portionen 1 Molekül Phosphoroxychlorid hinzugesetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark und erstarrte, bevor noch alles Phosphoroxychlorid verbraucht war. Der Kolben wurde daher über freier Flamme erhitzt und in die wieder verflüssigte Masse das noch übrige Phosphoroxychlorid eingetragen. Die Flüssigkeit wurde noch kurze Zeit im Sieden erhalten und noch heiss in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, in welchem sie allmählich erstarrte. Der rötlich-weisse, harte Körper wurde zerrieben, nochmals gut mit Wasser ausgekocht, um etwa gebildetes salzsaures meta-Bromanilin zu entfernen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Aus einer verdünnten Lösung scheidet er sich in dicken, prismatischen Krystallen langsam aus, aus einer konzentrierten Lösung in kleinen, glänzenden Nadeln, die stets zu mehreren vereinigt sind. Beim Liegen an der Luft werden die Nadeln matter und überziehen sich mit einer weissen, pulverigen Schicht, trotzdem die Verbindung weder mit Alkohol noch mit Wasser krystallisiert. Es ist diese Eigenschaft vielleicht darauf zurückzuführen, dass die Verbindung allmählich durch Abspaltung von Bromanilin in das Oxyphosphazometabrombenzolbromanilid übergeht. Die prismatischen, grossen Krystalle zeigen diese Eigenschaft weniger. Beide Modifikationen gehen beim Erhitzen für sich leicht in unlösliches, amorphes Oxyphosphazometabrombenzolbromanilid über, indem meta-Bromanilin abgespalten wird:

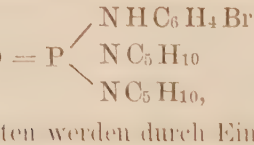


Das Orthophosphorsauremetabromanilid ist sehr leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. Es ist ein sehr beständiger Körper, der beim Kochen mit Salzsäure oder Alkalien nicht verändert wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 226°. Eine Elementaranalyse ergab folgende Daten:

0,2024 gr Subtanz gaben 0,2842 gr Kohlensäure und 0,0567 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{18}H_{15}Br_3N_3OP$
C = 38,29	38,57 %
H = 3,11	2,67 „

Meta-Bromanilin-dipiperidin-n-Phosphinoxyd.



konnte leicht erhalten werden durch Einwirkung von vier Molekülen Piperidin auf ein Molekül meta-Bromanilin-n-Oxychlorphosphin. Die Körper reagieren unter starker Erwärmung mit einander. Die Masse wird schliesslich kurze Zeit über freier Flamme im Sieden erhalten und flüssig in kaltes mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Beim Kochen wird der Körper fest, indem gebildetes salzsaures Piperidin sich gleichzeitig löst. Aus

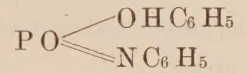
der alkoholischen Lösung krystallisieren kleine, stark glänzende, würfelartige Krystalle, die bei 150° schmelzen. Beim Erhitzen spalten sie Piperidin ab. Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1892 gr Substanz gaben 0,3458 gr Kohlensäure und 0,1169 gr Wasser.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{16}H_{25}BrN_3OP$
C = 49,84	49,74 %
H = 6,86	6,47 „

Bei den Arbeiten über die Oxyphosphazoverbindungen wurden bei den verschiedensten Reaktionen grosse Mengen des von A. Michaelis und v. Soden beschriebenen Orthophosphorsäureanilids $PO(NHC_6H_5)_3$ erhalten. Es wurden damit einige Versuche angestellt, zu welchen die Reaktionen der Oxyphosphazokörper Anregung gaben.

Beim Erhitzen für sich spaltet das Orthophosphorsäureanilid: $PO(C_6H_5NH)_3$ Anilin ab und geht in das Oxyphosphazobenzolanilid:



über. Die Erscheinung des Verwitterns der anfangs glänzenden Krystalle, die von Michaelis und v. Soden auf eine Änderung der Krystallform zurückgeführt wurde, ist vielleicht, wie schon oben angeführt, durch die Abspaltung des Anilin zu erklären. Die Krystalle bedecken sich oberflächlich mit weissen, amorphen Oxyphosphazobenzolanilid, so dass dann die weitere Abspaltung erschwert ist. Der Gewichtsverlust ist daher kaum nachzuweisen.

Andrerseits nimmt das Orthophosphorsäureanilid beim längeren Kochen mit Anilin dieses auf, indem es mit einem Molekül Anilin krystallisiert oder ein Additionsprodukt damit giebt. Man erhielt grosse, prachtvolle, durchsichtige Säulen, die bei 180° schmolzen, indem sie Anilin abspalteten, und dann wieder fest wurden, um schliesslich den richtigen Schmelzpunkt des Orthophosphorsäureanilids 208° anzunehmen. Die Bindung des Anilin ist eine sehr lockere, da schon durch mehrfaches Umkrystallisieren das Orthophosphorsäureanilid zurückgebildet wird. Wenn man annehmen wollte, dass das Anilin chemisch gebunden ist, so würde die Verbindung ein Tetranilphosphoniumhydroxyd darstellen:

$$O=P(NHC_6H_5)_2(NHC_6H_5) + C_6H_5NH_2 = HOP(NHC_6H_5)_4.$$

Bei der Behandlung mit Salzsäure musste man dann das entsprechende Chlorid erwarten, welches bereits von E. Gilpin[1] beschrieben worden ist. Die Verbindung wird jedoch durch Salzsäure in salzsaures Anilin und Orthophosphorsäureanilid gespalten. Die Elementaranalyse ergab:

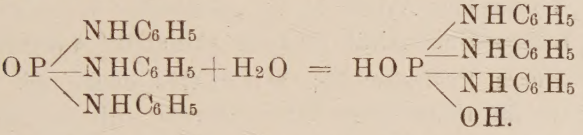
I. 0,1918 gr Substanz gaben 0,4888 gr Kohlensäure.
II. 0,2099 „ „ „ 23,8 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 755 mm Barom.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_{24}H_{25}N_4OP$
C = 69,50	—	69,23 %
N = —	13,26	13,46 „

[1]) l. c. S. 12.

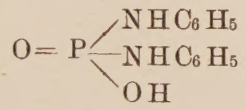
Demnach war ein Molekül Anilin zu einem Molekül Orthophosphorsäureanilid hinzugetreten.

Erhitzt man das Orthophosphorsäureanilid im zugeschmolzenen Rohr auf 150° mit Wasser oder verdünnter Natronlauge, so bildet sich das Pentahydroxylphosphorsäuretrianilid, welches auf gleiche Weise aus dem Oxyphosphazobenzolanilid entstand. Es entsteht aus dem Orthophosphorsäureanilid durch Hinzutritt eines Molekül Wassers:



Das Orthophosphorsäureanilid ist demnach als das innere Anhydrid dieses Körpers zu betrachten.

Versuche, die analog diesem angestellt wurden, um zu dem Dianilid der pentabasischen Phosphorsäure zu gelangen, die demgemäss zum Ausgangspunkte die Dianilidophosphorsäure:



hatten, führten bisher zu keinem Resultate, trotzdem die Diamidophosphorsäure, wie Stokes[1] gezeigt hat, im stande ist, sich mit einem Molekül Wasser zu verbinden und so das Diamid der pentabasischen Phosphorsäure zu bilden.

[1]) Berichte: 94, 565.

Vorliegende Arbeit ist im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt worden.

Herrn Professor Dr. Michaelis danke ich herzlich für die thatkräftige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit in reichlichem Masse hat zu teil werden lassen.